

521, 767

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

19 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/001403 A1

- (51) 国際特許分類: G01K 5/02, B82B 1/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009615
(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 30 日 (30.06.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-186607 2003 年 6 月 30 日 (30.06.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板東 義雄

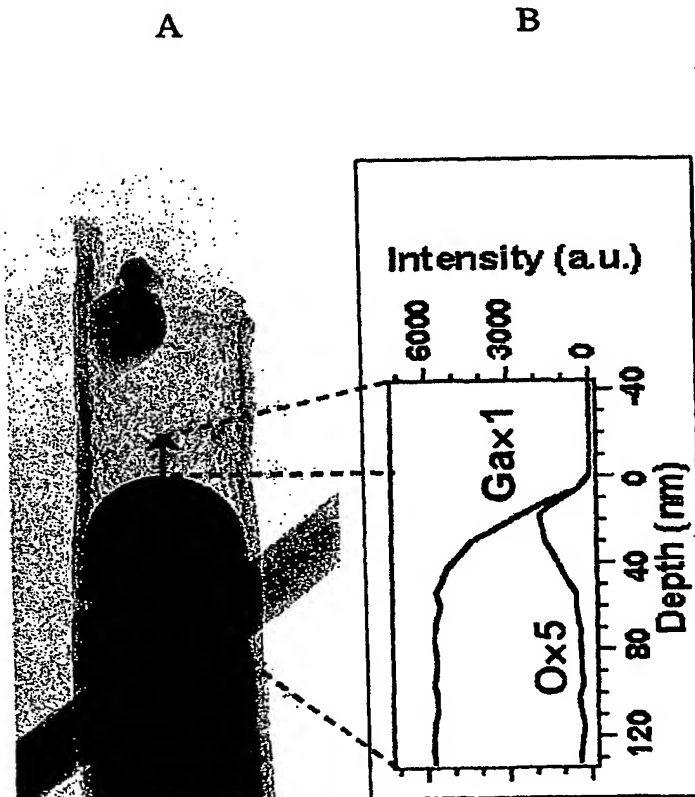
(BANDO, Yoshio) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ガオイオハ (GAO, Yihua) [CN/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). リュウソングウェン (LIU, Zongwen) [AU/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ゴルバーグデミトリー (GOLBERG, Dmitri) [RU/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062 東京都港区南青山 6 丁目 1 番 1 号 スリーエフ南青山ビルディング 7F Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: TEMPERATURE MEASURING METHOD USING MICRO TEMPERATURE SENSING ELEMENT

(54) 発明の名称: 微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法



(57) Abstract: A temperature measuring method using a micro temperature sensing element, wherein a variation in the temperature and length of the continuous columnar gallium of the temperature sensing element formed of a carbon nano tube containing the gallium is preliminarily measured, the temperature sensing element is fitted to an article to be temperature-measured and the article is heated in the air, the temperature sensing element is removed and the length of the gallium is measured, and the measured length of the gallium is finally given by an expression. Thus, temperatures in a wide temperature range can be accurately measured in the environment of micro meter size or below.

(57) 要約: 連続した柱状のガリウムが内含されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子のガリウムの温度と長さの変化を、あらかじめ測定し、次に温度感知素子を被温度測定物に設置して空気中で加熱した後、取り出してガリウムの長さを測定し、測定したガリウムの長さを式に入れて計測するマイクロメートルサイズ以下の環境において、広い温度範囲の温度を正確に測定するものとする。

WO 2005/001403 A1

BEST AVAILABLE COPY



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法

技術分野

この出願の発明は微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、柱状ガリウムが内含されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子を用いる、正確で広い範囲の温度の計測を可能とする、新しい温度計測方法に関するものである。

技術背景

1991年にカーボンナノチューブが発見されて以来、多くの研究者によって数多くの研究が行われている。そして、カーボンナノチューブに関する様々な技術改良や利用法が見出されている。たとえば、現在では電界効果素子、走査プローブ顕微鏡用のプローブの先端、超伝導材料、高感度微量天秤、構造材料、ナノスケール操作用の微小鉗子、ガス検知器および水素エネルギー貯蔵装置等の部品に幅広く利用されている。また、このカーボンナノチューブの中に種々の充填物を内含する研究も盛んに行われている（文献1および文献2）。

たとえば、カーボンナノチューブの中に内含される物質として、鉛、錫、銅、インジウム、水銀等の金属や、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、鉛、錫、ガリウム等の超伝導体、シリコン、ゲルマニウム、砒化ガリウム、セレン化亜鉛、硫化亜鉛等の半導体、サマリウム、ガドリニウム、ランタン、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性体およびその混合体が検討されている。

また、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン等の有機分子半導体やシアニン色素、 β カロチン等の有機色素分子、

さらには、弗化水素、メタン、エタンの気体分子等が検討されている。

一方、最近では多くの研究者がマイクロメートルサイズ領域の研究分野に参入してきており、マイクロメートルサイズ環境の温度計測が可能なナノ温度計に対する要望が益々強くなってきている。ところが、これまでに知られているナノ温度計は計測できる温度範囲が比較的狭く、広範囲の温度を計測する場合には計測する温度範囲毎に数種の温度計を準備する必要がある、面倒でコストがかかることから、単独で広範囲の温度を計測できるナノ温度計の開発が強く望まれていた。

このような状況において、比較的広い温度範囲において正確に温度計測を可能にするガリウムを利用するナノ温度計が提案されている。この温度計の原理は、ガリウムが温度変化とともに広範囲に直線的に膨張または収縮することを利用するものであり、この柱状ガリウムの長さの変化を高分解能透過型電子顕微鏡で測定することによって、温度を計測するものである。

そして、柱状ガリウムが内含する長さが $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、直径が $40 \sim 150 \text{ nm}$ のカーボンナノチューブからなる温度感知素子の製造方法はすでに知られており（文献3）、また、この出願の発明者らによって、酸化ガリウムの粉末と炭素粉末を不活性ガス気流下、 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理する温度感知素子の製造方法が開発され、すでに特許出願されている（出願1）。

しかしながら、これまでに検討されているガリウムを利用するナノ温度計を利用する温度測定方法では、測定しようとする対象物を高分解能透過型電子顕微鏡の測定域中に入れなければ温度感知素子である柱状ガリウムの長さを読み取ることができない。一方、温度を測定するために対象物の中から温度感知素子を外部に取り出してしまうと、柱状ガリウムの長さが室温の長さになってしまうので、対象物の高温時における正確な温度を知ることはできない。

文献1：P. Ajayan、ほか、Nature、361巻、333頁、1993年

文献 2 : 特開平 6 - 2 2 7 8 0 6 号公報

文献 3 : Gao, Y. H. & Bando, Y., Nature, 415, 599 (2002)

出願 1 : 特願 2 0 0 2 - 6 7 6 6 1 号

そこでこの出願の発明は、上記の問題点を解消し、ガリウムを利用するナノ温度計として、柱状ガリウムの温度感知素子を被温度測定物の中から取り出して室温で測定しても被測定物の高温時における温度を正確に計測することのできる新しい方法を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、連続した柱状ガリウムが内含されていて、その一端が開口し、他端が閉口しているカーボンナノチューブからなる温度感知素子を用いる温度計測方法であって、ガリウムの長さを異なった温度環境で透過型電子顕微鏡により測定し、次いでこの温度感知素子を空気中で被測定物の中に入れた後、被測定物から温度感知素子を取り出してガリウムの長さを透過型電子顕微鏡により測定することを特徴とする微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法を提供する。

図面の簡単な説明

図 1 は、加熱する前のガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を 2 0 ℃ で観測した高分解能透過型電子顕微鏡像写真である。

図 2 は、ガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を空気中で 3 5 8 ℃ に加熱した後、2 0 ℃ で観察した高分解能透過型電子顕微鏡像写真 (A) とその X 線エネルギー拡散スペクトルの図 (B) である。

図 3 は、ガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を空気中で 4 4 0 ℃ における高分解能透過型電子顕微鏡像写真である。

図 4 は、ガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を空気中で

440℃に加熱後、20℃で観察した高分解能透過型電子顕微鏡像の写真である。

なお、図中の符号は次のものを示す。

1 酸化ガリウム薄層

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明の温度計測方法においては、まず、一端が開口し他端が閉口しているカーボンナノチューブの中に連続した柱状ガリウムが内含されている温度感知素子を異なった温度に維持した高分解能透過型電子顕微鏡の測定域の中に入れて、それぞれの温度におけるガリウムの長さを測定する。次に、この温度感知素子を被温度測定物の中に入れて空気雰囲気中で加熱環境に置く。この加熱によってガリウムの体積は膨張するとともに、その先端部は酸化されて酸化ガリウムが生成する。この酸化ガリウムはカーボンナノチューブと強固に接着するため、温度感知素子を被測定物から取り出しても先端部の酸化ガリウムは位置が固定されているので、冷却後、この温度感知素子を被温度測定物中から取り出し、再度高分解能透過型電子顕微鏡を用いて温度感知素子のガリウムの長さを測定する。これにより被温度測定物の温度を計測することができる。

このように、この出願の発明のナノ温度計は、カーボンナノチューブの内部に存在するガリウムの温度変化に伴う膨張特性を利用するものであり、原理的には水銀の膨張および収縮の変化を測定する一般に使用されている温度計と差異はない。

ただ、マイクロメートルサイズ環境の温度を計測するためには、カーボンナノチューブが長さ1～10 μ m、直径は40～150nm程度であり、通常使用される温度計に比較して著しく微小である点で異なっ

いる。そのため、この微小なカーボンナノチューブ内のガリウムの長さを測定するためには高分解能透過型電子顕微鏡等の光学機器を使用することが必要である。

この出願の発明において、カーボンナノチューブに内含される物質としてガリウムが選択される理由は、ガリウムが金属の中で最も広い液相範囲（ $29.78 \sim 2403^{\circ}\text{C}$ ）を有しており、高温においても蒸気圧が低いという優れた特性を有していることによる。しかも、ガリウムは $50 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で温度を上昇させると体積が直線的に増加し、また、温度を下降させた場合にも体積が直線的に減少するため、広い温度範囲の温度計測が必要な温度計として適しているからである。

たとえば、通常の温度計に使用されている水銀の液相範囲（ $-38.87 \sim 356.58^{\circ}\text{C}$ ）に比較した場合、高温域で、しかも広範な温度の測定範囲を有しており、ガリウムをナノ温度計に利用することの効果は明らかである。

なお、ガリウムを内包したカーボンナノチューブについては従来技術として説明した公知の方法、そしてこの出願の発明者らによって提案されている方法等の各種の方法として製造されてよい。

そこで以下に実施例を示し、実施の形態についてさらに詳しく説明する。

実施例

<実施例 1>

温度感知素子を前記の文献 3 に記載の方法により製造し、その構造を X 線エネルギー拡散スペクトロメーターが装着された高分解能透過型電子顕微鏡により確認した。この温度感知素子を高分解能透過型電子顕微鏡で観察するためにグリッドに塗布した。そして、この温度感知素子を 20°C および 58°C に維持した高分解能透過型電子顕微鏡で観察してガリウムの高さを測定した。

図 1 は温度感知素子を 20℃で観測した時のガリウムの高さを示す高分解能透過型電子顕微鏡の写真である。この温度感知素子を空气中で炉の中に入れ、358℃に加熱した後、取り出して、20℃で再び高分解能透過型電子顕微鏡を用い観察した時の写真が図 2 (A) である。図 2 (A) に示されるようにガリウムの先端の位置は図 1 におけるガリウムの先端の位置よりも高くなっている。

このように、同じ常温の 20℃で測定したにもかかわらず、ガリウムの位置が高くなっているのは、ガリウムの先端部が酸素と反応して酸化ガリウムが生成され、この生成された酸化ガリウムがカーボンナノチューブの内壁に強固に接着して、温度が降下しても高温時の酸化ガリウム層の位置は降下しないためである。

このことは、図 2 (B) に示した X 線エネルギー拡散スペクトルに見られようにガリウムの先端部に酸素が含まれていることから確認できる。

<実施例 2>

実施例 1 と同じ温度感知素子を 440℃に加熱して、高分解能透過型電子顕微鏡を用いて観察した時の写真が図 3 である。そして、加熱後取り出して 20℃で高分解能透過型電子顕微鏡を用いて観察した時の写真が図 4 である。

図 4 から酸化ガリウム層がカーボンナノチューブの内壁に強固に接着しているため温度が降下しても酸化ガリウム薄層の位置は変化していない。

ガリウム層の下方は低密度層のガリウム層 (1) が形成されており、酸化ガリウム層はカーボンナノチューブの内壁に強固に接着していることが確認できる。

このようにして、高分解能透過型電子顕微鏡を用いて測定した結果、図 1 と図 2 (A) のガリウム先端の高さの差は 170 nm であった。この数値を用いて計算すると、初期の 20℃におけるガリウムの体積 V_0 。

は $9.586 \times 10^7 \text{ nm}^3$ 、 58°C に加熱した時の増加した体積 ΔV_1 は $2.333 \times 10^5 \text{ nm}^3$ ($\Delta V_1/V_0 = 0.24\%$)、 $T_h^\circ\text{C}$ における体積増加量 ΔV_2 は $2.577 \times 10^6 \text{ nm}^3$ であった。これらの値を式

$$T_h = 58 + \Delta V_2 / a_0 (V_0 + \Delta V_1)$$

(ここで、 a_0 は 58°C におけるガリウムの膨張係数 [$0.95 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$] である。) に代入することによって、計算値として $T_h = 341^\circ\text{C}$ を求めることができる。

この値は実測値である 358°C よりもやや低い、かなりの精度で高温時の温度を計測することができることが確認できる。

なお、この計算値と実測値の差異はカーボンナノチューブの内径が直線的に増加するとして計算したガリウムの体積 V_0 が実際のガリウムの体積よりも大きいこと、あるいは酸素の拡散によるガリウムの密度の低下などが考慮される。

産業上の利用可能性

この出願の発明は、マイクロメートルサイズ環境の温度測定が可能で、しかも $50 - 500^\circ\text{C}$ と広い温度範囲の温度を計測することが可能になる。

請求の範囲

1. 連続した柱状ガリウムが内含されていてその一端が開口し、他端が閉口しているカーボンナノチューブからなる温度感知素子を用いる温度計測方法であって、ガリウムの長さを異なった温度環境で透過型電子顕微鏡により測定し、次いでこの温度感知素子を空気中で被測定物の中に入れた後、被測定物から温度感知素子を取り出してガリウムの長さを透過型電子顕微鏡により測定することを特徴とする微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法。

☒ 1

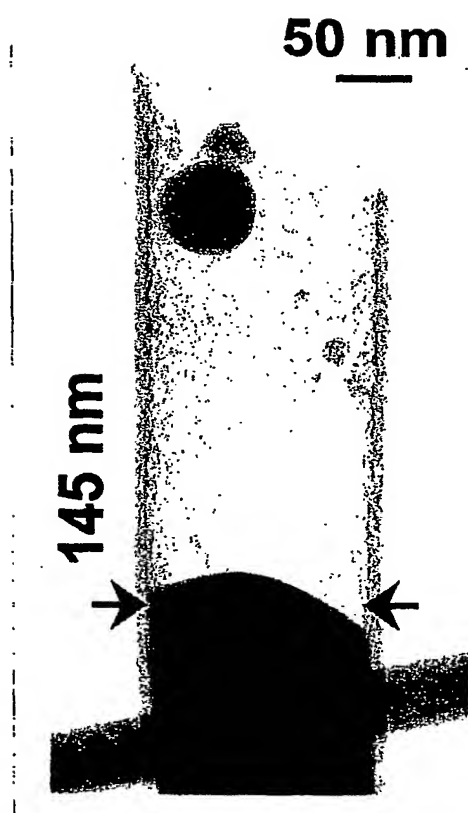
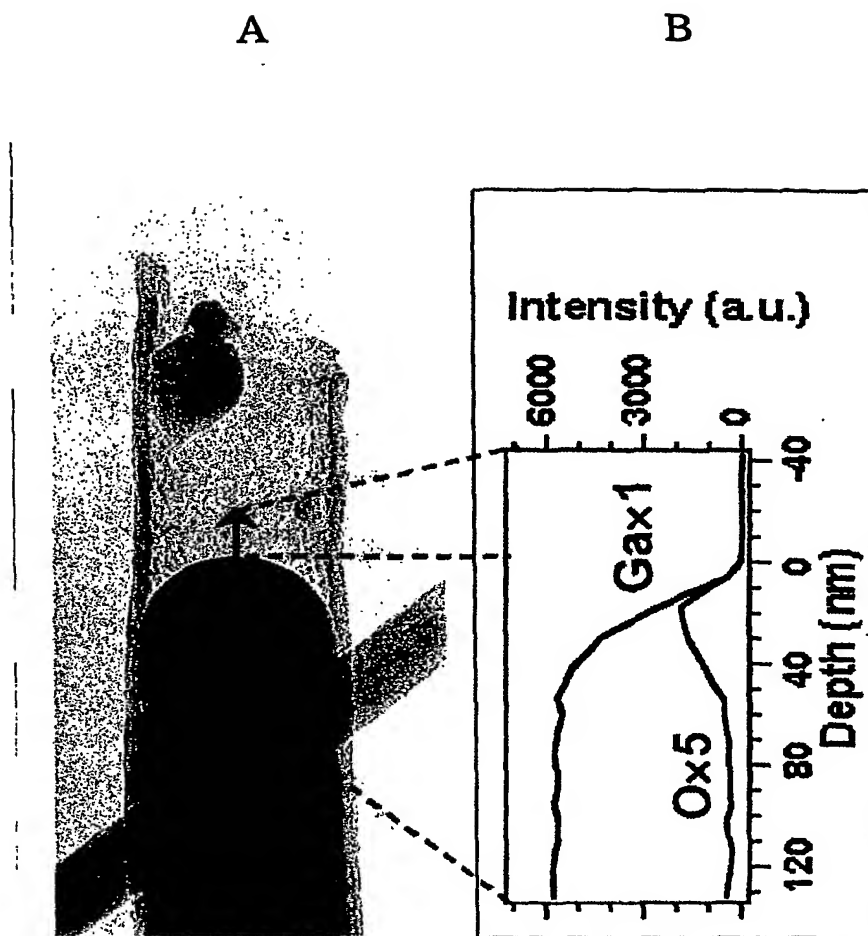
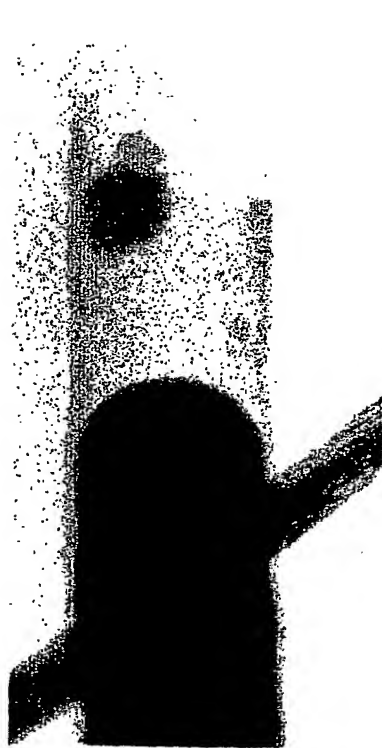


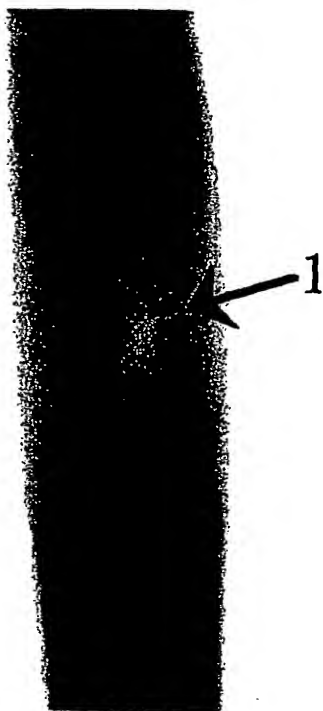
図 2



☒ 3



☒ 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G01K5/02, B82B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G01K5/02, B82B1/00, B82B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yihua Gao, Yoshio Bando, "Carbon nanothermometer containing gallium", Nature, 07 February, 2002 (07.02.02), Vol.415, page 599	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September, 2004 (29.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G01K5/02, B82B1/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G01K5/02, B82B1/00, B82B3/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Yihua Gao, Yoshio Bando 'Carbon nanothermometer containing gallium' Nature 2002.02.07 415巻, 599頁	1
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	29.09.2004	国際調査報告の発送日
		12.10.2004
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	2F 8706
日本国特許庁 (ISA/JP)	榮 永 雅 夫	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3216
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.